

03.76.21

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1976

INTERACCIONES ENTRE MACROIONES E IONES MOVILES EN SOLUCION: EFECTO DE POLIELECTROLITO

Por ERWIN BAUMGARTNER* y ROBERTO FERNANDEZ-PRINI

Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Libertador 8250, Buenos Aires

SUMMARY

The presence of polyelectrolytes in ionic solutions produces a strong alteration of the values of the properties of the mobile ions. The theoretical models which explain the observed properties of polyelectrolyte solutions are exposed in the present work. The so called *polyelectrolyte effect* is described as the consequence of the basic assumption of these models, which is the existence of a high electrostatic field surrounding the polymeric chains and which leads to a strong interaction between macroions and counterions. Several applications of polyelectrolyte solutions, such as their influence on ionic reactions, their use as model compounds for the study of ion-exchange resins, their usefulness in water treatment and their use for scale control in water evaporators, are briefly described and discussed under the light of this effect.

INTRODUCCION

Las soluciones de polielectrolitos son sistemas complejos que tienen gran importancia por su estrecha relación con vastas áreas de la Biología Molecular y de la Tecnología. Algunos ejemplos sirven para reflejar adecuadamente la magnitud del efecto del agregado de polielectrolitos a diversos sistemas. Así por ejemplo, se observó un significativo aumento de la velocidad de reducción de algunos complejos de Co(III) por Fe(II) cuando la solución contenía pequeñas cantidades de polielectrolitos; el factor de aceleración por presencia de los polielectrolitos llega a superar el valor 100 000 en algunos casos. Otro efecto notable es la reducción en la formación de incrustaciones en calderas por agregado de muy pequeñas cantidades de polielectrolitos al agua utilizada, por

* Miembro de la Cámara del Investigador Científico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

por ejemplo, 3 ppm de ácido polimaleico reducen la formación de incrustaciones en un 98 %². Estos ejemplos ilustran las razones por las que el estudio de las soluciones de polielectrolitos, tanto en sus aspectos experimentales como en los teóricos, se ha llevado a cabo con gran intensidad en los últimos años.

Con toda generalidad puede decirse que las características que interesan de las soluciones de polielectrolitos se originan en que, por ser sistemas macromoleculares, sus soluciones presentan una fuerte inhomogeneidad química a la que se superpone una fuerte inhomogeneidad electrostática. Es decir, habrá elementos de volumen con una gran concentración de segmentos de cadena polimérica y allí el potencial electrostático será también muy grande; otros elementos de volumen de la solución no diferirán significativamente del solvente puro.

En este trabajo se desarrollarán algunas de las evidencias que sirven para formular modelos que explican la interacción entre polielectrolitos e iones móviles; esta interacción es denominada *efecto de polielectrolito*. Estas ideas tienen importancia en procesos tales como reacciones entre especies cargadas, floculación de coloides liófilos, tratamiento de aguas, intercambio iónico, modelos de membrana, etc.; y en la última parte de este trabajo se resumen brevemente las aplicaciones del mencionado efecto a estos campos.

PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES DE POLIELECTROLITOS

A pesar que las primeras medidas precisas de las propiedades de los polielectrolitos fueron las realizadas por Kern³ en 1938 al determinar el coeficiente osmótico de soluciones de ácido poliacrílico con distintos grados de neutralización, el avance en el conocimiento y la comprensión de las soluciones de polielectrolitos fue lento. Ello se debió a la carencia de un modelo sencillo que permitiera predecir teóricamente sus propiedades, de forma análoga a lo que es el modelo de Debye-Hückel para soluciones de electrolitos. Por otra parte fue inmediatamente evidente que la teoría de Debye-Hückel no podía utilizarse para los sistemas macroiónicos, dado el intenso potencial electrostático existente alrededor de las cadenas poliméricas.

Fuoss, Lifson y Katchalsky⁴ plantearon por primera vez en detalle el modelo cilíndrico para soluciones de polielectrolitos en el año 1951, y recientemente Manning⁵ dedujo las leyes límites para diversas propiedades de soluciones de polielectrolitos. Puede decirse que de esta forma se ha completado, en una buena primera aproximación, la teoría de los polielectrolitos.

Antes de exponer las ideas en que se basó el desarrollo teórico, es importante comentar cuáles han sido las observaciones experimentales de las propiedades de los iones móviles en soluciones de polielectrolitos, pues estas observaciones condicionan los modelos que resultarán adecuados. Fundamentalmente se analizarán las propiedades termodinámicas y de transporte, para

las que los modelos dan una explicación satisfactoria. Luego se comentarán brevemente las evidencias estructurales obtenidas por resonancia magnética nuclear, absorción de ultrasonido, viscosidad, dispersión luminosa, etc. Finalmente se describirán algunas de las aplicaciones de polielectrolitos que están más conectadas con las interacciones electrostáticas.

a) *Propiedades termodinámicas*

Si consideramos que las soluciones de polielectrolitos tienen una concentración m_p en moles/litro y m_e en equivalentes por litro^o, la relación entre ambas concentraciones es $m_e = i v m_p$, donde i es el grado de ionización de los grupos ionogénicos que son v por cada macromolécula.

La presión osmótica (π) de una solución de polielectrolitos que no contiene sal agregada será

$$\pi = RT \phi_p (1/v + 1)m_e \approx RT \phi_p i v m_p \quad (1)$$

dado que en general $v \gg 1$. En la expresión (1), ϕ_p representa el coeficiente osmótico de la solución que sólo contiene polielectrolitos. Para la misma solución, a la que se le ha agregado un electrolito (1-1) cuya concentración es igual a m_e , la presión osmótica puede expresarse en función del coeficiente osmótico de la solución (ϕ) por la ecuación

$$\pi = RT \phi (m_e + 2m_e) \quad (2)$$

Una propiedad frecuentemente estudiada es el coeficiente de actividad medio de la solución (γ_{\pm}) y, más comúnmente aún, el coeficiente de actividad de los contraiones γ_c . Para polielectrolitos con grupos ionogénicos monovalentes y contraiones monovalentes se tiene

$$\gamma_{\pm}^{(v+1)} = \gamma_c \gamma_{\text{Polión}} \quad (3)$$

y como en general $v \gg 1$, se tiene que $\gamma_{\pm} \approx \gamma_c$. Los coeficientes de actividad se obtienen de medidas de f.c.m. en celdas galvánicas de concentración y con transporte. Obviamente un coeficiente de actividad iónico es una cantidad termodinámicamente indefinida. En el caso de soluciones de polielectrolitos la indefinición es, sin embargo, mucho menor que en el caso de soluciones de electrolitos, debido a la gran asimetría entre el macroión y los contraiones móviles.

^o Debe tenerse en cuenta que m_e se refiere al número de equivalentes de polión por litro y que no coincide necesariamente con la concentración monomolar.

Otra propiedad termodinámica especialmente importante en su aplicación biológica, es el coeficiente de exclusión Donnan (Γ), definido por:

$$\Gamma = \frac{m'_s - m_s}{m_c} \quad (4)$$

donde m'_s es la concentración de sal en el compartimiento que no contiene polielectrolito, y m_s en el que lo contiene.

En soluciones de polielectrolitos sin sal agregada, se observa en general que ϕ_p y γ_c presentan las siguientes características, también ilustradas en la figuras 1 y 2:

i) El valor de las propiedades depende esencialmente de la densidad de carga de los polielectrolitos (Fig. 1). Si un polielectrolito tiene los grupos ionogénicos adyacentes separados por una distancia b , el parámetro de carga ξ viene dado por

$$\xi = \frac{|z_p z_i| e^2}{\epsilon k T b} \quad i = \xi_0 i \quad (5)$$

z_p y z_i son las cargas de los grupos ionogénicos del polielectrolito y de los contraiones respectivamente.

Para un dado polielectrolito, las propiedades $i \phi_p$ y γ_c sólo dependen, en primera aproximación ^o, de la carga del contraión.

ii) Las propiedades no dependen del peso molecular del polielectrolito, una vez excedido un umbral mínimo en el grado de polimerización.

iii) Las propiedades tienen valores mucho menores que en soluciones de electrolitos de igual concentración en equivalentes por litro. Por ejemplo, para poliácido acrílico de sodio con $m_c = 0.06$ molar, $\phi_p \approx 0.17$ (ver Fig. 1) y γ_{AE}^+ en soluciones de poliestirensulfonato de plata vale 0.3 cuando $m_c = 10^{-2}$ molar (Fig. 2). Por otra parte, la variación de ϕ_p y γ_c con m_c es muy pequeña, y en general ambas propiedades aumentan de valor con la concentración de macroión (Fig. 2).

Cuando la solución de polielectrolito contiene además sal agregada, se observa que:

iv) Las propiedades del coión son muy parecidas a las que tiene en soluciones de electrolitos (Fig. 3).

v) Al agregar exceso de sal, la solución muestra un comportamiento más parecido al de una solución de electrolitos. El coeficiente osmótico de solu-

^o Se exceptúan casos donde la interacción entre contraión y grupos ionogénicos es muy específica, como es el caso del Ca^{2+} con los grupos $-\text{COOH}$.

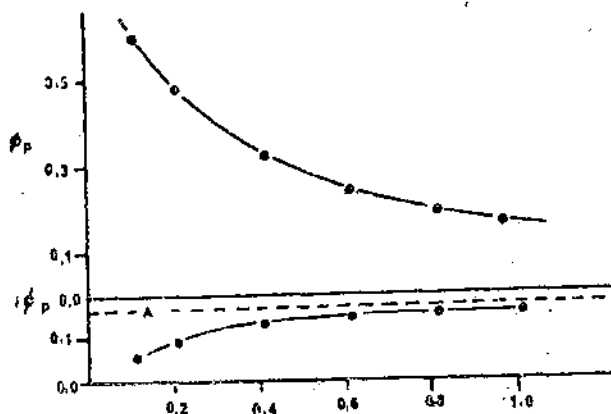


Fig. 1. — Variación de ϕ_p y de $i\phi_p$ con i para soluciones de poliacrilato de sodio (Ref. 9). La línea de trazos A corresponde al valor predicho por la teoría de Manning (ver texto).

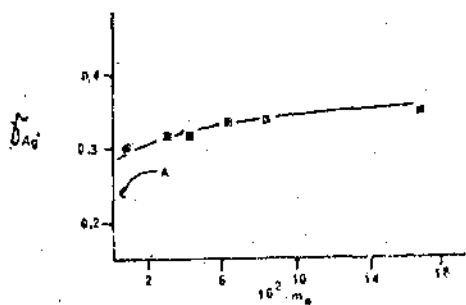


Fig. 2. — Coeficiente de actividad del catión Ag^+ para soluciones de poliestirensulfonato de plata²³ en función de m_e . ■: Resultados experimentales. El valor marcado con A corresponde al predicho por las leyes límites de Manning (ver texto).

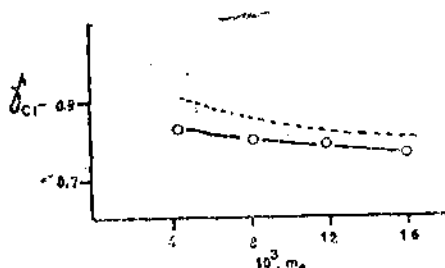


Fig. 3. — Coeficientes de actividad del anión Cl^- para soluciones de la sal sódica de carboximetilcelulosa en función de m_e (Ref. 6). ○: Resultados experimentales. La línea de trazos corresponde a los valores calculados por las ecuaciones de Manning (ver texto).

ciones de polielectrolito con sal agregada puede calcularse mediante la regla de aditividad

$$\phi = \frac{\phi_p m_e + 2m_s}{m_e + 2m_s} \quad (6)$$

Esta importante regla empírica ha sido confirmada en una gran variedad de sistemas y se ilustra en la figura 4 para soluciones de polimetacrilato de sodio que contenían bromuro de sodio. En dicha figura se comparan los valores experimentales de ϕ con los calculados en base a la ecuación (6) (líneas punteadas). De allí surge que el acuerdo es siempre muy satisfactorio.

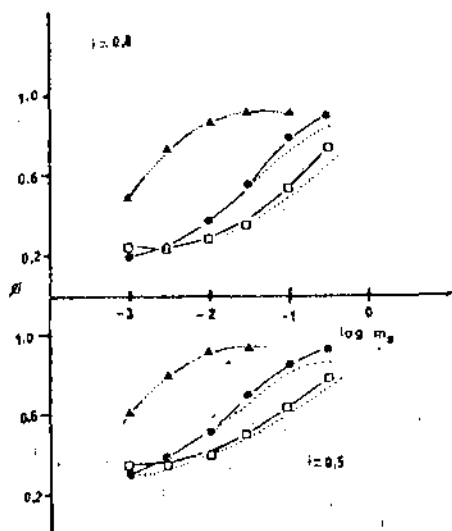


Fig. 4. — Demostración de la validez de la regla de aditividad de ϕ para soluciones de poli-metacrilato de sodio conteniendo NaBr_9 .

Δ : $\gamma m_p = 0.0036$ monomolar; \square : $\gamma m_p = 0.09$ monomolar;

\bullet : $\gamma m_p = 0.45$ monomolar. Las líneas punteadas corresponden a los valores calculados en base a la ec. 6.

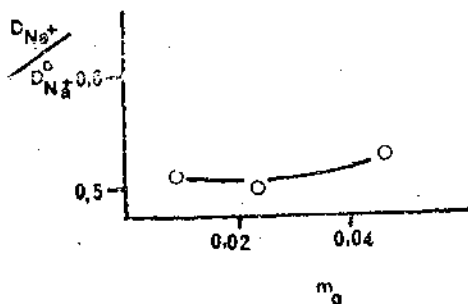


Fig. 5. — $D_{\text{Na}^+} / D_{\text{Na}^+}^0$ para soluciones de poliestirensulfonato de sodio en función de m_2 .

Se han propuesto reglas de aditividad para muchas otras propiedades de las soluciones de polielectrolitos, que contienen sal, aunque la más importante es (6).

b) Propiedades de transporte

El coeficiente de autodifusión de los contraiones, D_c , también resulta mucho menor en soluciones de polielectrolitos que en las de electrolitos simples. El cociente D_c / D_c^0 , donde D_c^0 es el coeficiente de autodifusión del contraión a dilución infinita, es apreciablemente menor que la unidad y

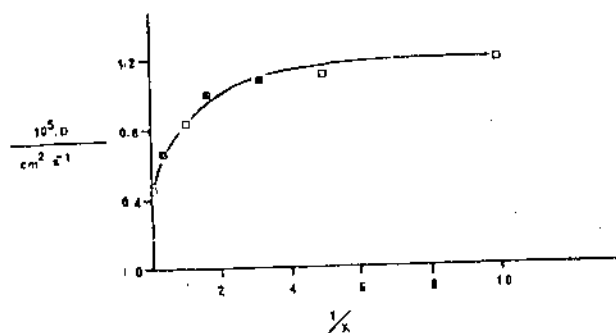


Fig. 6. — Coeficiente de autodifusión de Na^+ en función de $1/X = m_s/m_0$ para soluciones de poliacrilato de sodio en soluciones de $NaCl$. \blacksquare ; $m_0 = 10^{-2}$ monomolar y \square ; $m_0 = 3 \times 10^{-2}$ monomolar (Datos experimentales de D. S. Dixler y P. Arder, *J. Phys. Chem.*, 2684 [1973]); \circ : 1.5 y 3.8×10^{-2} monomolar (Datos experimentales de J. R. Huizenga, P. F. Grieger y F. Wall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4228 [1950]). La curva llena corresponde a las predicciones de la ley límite de Manning.

se observa que en soluciones de polielectrolitos, con o sin sal agregada, este cociente depende de los mismos parámetros que ϕ o γ_c (Fig. 5 y 6). A concentraciones mayores se observa que la movilidad de los contraiones aumenta primero 7 y luego cae rápidamente porque prepondera el efecto tortuoso que retarda el desplazamiento de las especies móviles y que se debe a la existencia de cadenas poliméricas que a alta concentración están muy cerca unas de otras.

En cuanto a la conductividad equivalente de las soluciones de polielectrolitos, Eisenberg observó⁸ que la diferencia entre las conductividades de dos sales de un mismo polión sólo depende del parámetro ξ .

La explicación del comportamiento termodinámico y de las propiedades de transporte observadas en soluciones de polielectrolitos fue en un principio muy simple. Debido a la alta carga de las cadenas poliónicas, parte de los contraiones se asocian, no contribuyendo ni a las propiedades termodinámicas ni a las de transporte. Los contraiones libres presentan valores de sus propiedades que son idénticas a las que tienen en soluciones de electrolitos. Es decir, si G_c es la propiedad del contraión observada, se tiene que es igual a αG_c^0 , donde α es el grado de disociación de los contraiones y G_c^0 el valor que toma la propiedad cuando se mide en una solución de electrolitos.

A pesar que este modelo químico explicaba cuantitativamente la regla de aditividad, y muchos de los rasgos cualitativos apuntados arriba, no podía explicar cuantitativamente la mayoría de las propiedades de las soluciones de polielectrolitos. Por otra parte, no podía aceptarse que los iones libres pudieran tener un comportamiento ideal en presencia de macroiones cargados.

MODELOS DE SOLUCIONES DE POLIELECTROLITOS

Como es lógico, los modelos de polielectrolitos dan gran importancia a las interacciones electrostáticas entre poliones y iones móviles. Las evidencias experimentales conducen a modelos de dominios o celdas poliónicas, diferencia fundamental con el modelo de electrolitos de Debye-Hückel. Es decir, a cada macroión se le asigna un elemento de volumen o dominio, cuyo tamaño proviene de dividir el volumen total por el número de macromoléculas en solución. Los dominios no interactúan entre sí porque el campo eléctrico es nulo en la superficie de contorno de los dominios o, expresado matemáticamente, $d\psi/dx = 0$ en la superficie de separación de dos dominios contiguos⁹. Por lo tanto, el dominio debe ser eléctricamente neutro, es decir, debe contener la cantidad estequiométrica de contraiones además de los iones presentes debido a la sal que pueda haberse agregado. En base a este modelo se calculan las propiedades para un dominio macroiónico y luego se supone que éste reproduce la situación promedio y que por lo tanto es extendible a toda la solución.

El problema electrostático se resuelve a través de la ecuación de Poisson-Boltzmann, aplicada a los iones móviles presentes en el dominio, y sometidos al potencial electrostático ψ del macroión

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{i=1}^s n_i^0 z_i e \cdot \exp(-z_i e \psi / kT) \quad (7)$$

La solución de la ecuación (7) depende de la simetría de la macromolécula y su dominio. El modelo más apto para polielectrolitos sintéticos y algunos biopolímeros como el ácido desoxirribonucleico es el del cilindro rígido que ha sido desarrollado en especial por Katchalsky y colaboradores. Este modelo se esquematiza en la figura 7a. También ha sido utilizado el

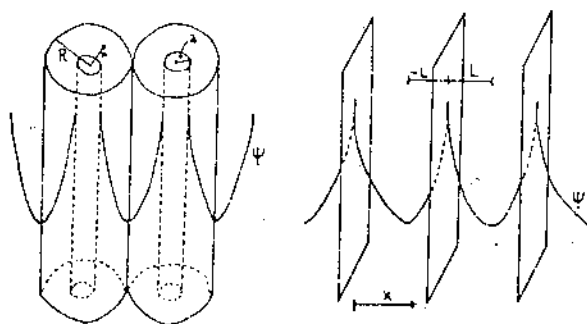


Fig. 7.—Representación esquemática del modelo de cilindro rígido (a) y del modelo de planos paralelos (b) y de la variación del potencial electrostático ψ en función de la distancia para ambos modelos.

modelo de plano (Fig. 7b) con carga uniforme que, si bien es menos verosímil que el anterior, tiene una gran simplicidad matemática. El modelo esférico, que encuentra especial aplicación a soluciones de proteínas globulares, no puede resolverse analíticamente y es necesario la integración numérica de (7)^{10a} o buscar una aproximación adecuada^{10b}. Acá nos ocuparemos especialmente del modelo cilíndrico, aunque se usará también el modelo de planos con carga uniforme para la comparación de los resultados.

Debido a que las propiedades de los iones móviles no dependen del peso molecular del macroión, se supone que éste es un cilindro infinito; es decir, se desprecia cualquier efecto de borde. Por otra parte, la relativa insensibilidad de estas propiedades a la variación de concentración del macroión es consecuencia de que cada cilindro es independiente de los demás; fundamentalmente lo que ocurre al aumentar m_0 es que los dominios disminuyen de tamaño.

Los modelos de dominio dejarán de tener vigencia en soluciones con mucha sal agregada, porque en este caso muchos iones móviles estarán sometidos a un potencial severamente apantallado. También a altas diluciones los modelos de dominio dejarían de cumplirse, esto ocurre cuando la altura total del cilindro v no puede considerarse infinita, es decir cuando $v/R \approx 1$. En esas condiciones comenzaría a tener vigencia un modelo como el de Debye-Hückel, sin embargo las condiciones experimentales exigirían una dilución tan grande que no puede alcanzarse normalmente.

La resolución de la ecuación (7) da para el modelo cilíndrico^{4, 11}

$$\frac{e\psi}{kT} = \ln \left[\frac{\kappa r^2 \text{Sh}(\beta \ln(Ar))}{2\beta^2} \right] \quad (8)$$

y para el plano^{12, 13}

$$\frac{e(\psi_x - \psi_L)}{kT} = \ln \left[\cos^2 \xi_{PL} \left(1 - \frac{x}{L}\right) \right] \quad (9)$$

donde L es la distancia desde el plano cargado hasta la superficie del dominio (Fig. 7b), ξ_{PL} y $\xi_{DL} = \frac{\pi}{2} \xi$, y $1/\kappa$ es el radio de Debye de la atmósfera iónica.

En la ecuación (8), A y β son constantes de integración. En la figura 8 se ilustra la dependencia de β con el parámetro de carga ξ (ec. [5]) y con la concentración de la solución que está dada por la relación R/a entre el radio del dominio y el de la cadena (Fig. 7a). Es muy importante observar que para valores de ξ cercanos a la unidad, β pasa al campo imaginario y por lo

PROPIEDAD

MODELO	Φ	γ_c	γ colón	Γ	$D_c/D^\circ c$
KATCHIALSKY	$\frac{1-\xi^2}{2\xi}$ (cf. ec. 11) (Sin sal agregada; si hay sal aplicar aditividad (ec. (6)))	$= \Phi$	1	$\frac{\Phi_p}{2} \left(1 - \frac{m \cdot \Phi_p}{4 m^2} \right)$ (válido para exceso de sal)	—
	$\xi < 1$	$\exp\left(-\frac{1}{2} \xi X (X+2)^{-1}\right)$	$= \gamma_c$	$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \xi \right)$	$1 - \frac{\xi X}{3} / \left(2 + \frac{X}{1 + \pi/\xi} \right)$
LEY LIMITE DE MANNING	$\xi > 1$	$\frac{X}{\xi} + 1 - \frac{\exp\left(-\frac{X}{2\xi(-+2)}\right)}{X+1}$	$\frac{X}{\xi} \exp\left(-\frac{X}{2\xi(-+2)}\right)$	$\frac{1}{4\xi}$	$\frac{X+1}{\xi} \left(1 - \frac{X}{3\xi} / \left(\frac{X(1+\pi)}{\xi} + 2 \right) \right)$
	PLANO (SIN SAL AGREGADA)	$\frac{\xi}{\tan \xi \cdot PL}$	1	—	$\frac{2 \xi PL}{\tan \xi \left(1 + \frac{\text{sen } 2 \xi PL}{2 \xi PL} \right)}$

CILINDRO

Tabla I. — Expresiones para diferentes propiedades termodinámicas y de transporte de soluciones de polielectrolitos, obtenidas a partir de los modelos cilíndrico y de planos paralelos.

tanto la función hiperbólica de la ec. (8) se transforma en una función trigonométrica. Esto tiene como consecuencia un distinto comportamiento matemático cuando se excede cierto valor de ξ , y en particular para valores de ξ grandes, β es prácticamente independiente del parámetro de carga. En el caso del modelo de planos con carga uniforme (ec. 9), las propiedades de los contraiones sólo dependen de ξ_{PL} y para nada de la concentración del polielectrolito.

En la Tabla 1 se resumen las propiedades de las soluciones de polielectrolitos de acuerdo con los dos modelos; ambos suponen que $\gamma_{coléct} = 1$ y $\phi_p = \gamma_c^{9,13}$.

Experimentalmente se había observado que para polielectrolitos débiles, $i\phi_p$ resultaba independiente de i , siempre que el grado de ionización del polielectrolito no fuera muy pequeño; esto se muestra para ácido poliacrílico en la figura 1. En base al modelo cilíndrico se tiene que (ver Tabla 1 y ecuación [5]):

$$i\phi_p = (1 - \beta^2)/2\xi_0 \quad (10)$$

y como β se hace casi independiente de ξ para valores altos del parámetro ξ , la expresión (10) será independiente de i . La implicancia práctica¹¹ de este hecho es que la presión osmótica de una solución de polielectrolito débil, dada por (1), casi no varía con las modificaciones en la ionización del macroión.

Chu y Marinsky¹⁴ han medido los coeficientes osmóticos de un buen número de sales del ácido poliestirensulfónico en un amplio rango de concentraciones; ellos analizaron los resultados con la ecuación completa

$$\beta_p = \frac{1 - \beta^2}{2\xi} \left[1 - \left(1 + \frac{r_c}{a}\right) \frac{a^2}{R^2} \right] \quad (11)$$

que surge del modelo cilíndrico de Katchalsky cuando se tiene en cuenta el radio del contraión r . Los valores observados pueden explicarse correctamente si se admite que b disminuye al aumentar la concentración de polielectrolito. Este punto será considerado nuevamente al final de este trabajo.

Un gran número de propiedades de las soluciones de polielectrolitos han sido analizadas por Katchalsky¹¹ a la luz del modelo cilíndrico.

Manning y Zimm¹⁵ calcularon las propiedades de las soluciones de polielectrolitos aplicando al modelo cilíndrico el método mecánico-estadístico conocido como método de "clusters". En primera aproximación, este cálculo coincide con los resultados de Katchalsky et al., sin embargo se estableció claramente que el coión sufre una interacción electrostática apreciable, aunque ésta sea mucho menor que la del contraión, es decir $\gamma_{coión} \neq 1$.

En base a las deducciones del cálculo anterior, Manning¹⁶ propuso un

modelo simplificado que conduce a leyes límites para las soluciones de polielectrolitos. La simplificación parte del hecho que la integral de configuración para el modelo cilíndrico converge solamente cuando ξ es menor que un cierto valor crítico (ξ_{crit}). Para resolver esta dificultad, Manning utiliza una técnica análoga a la que Bjerrum empleó en electrolitos cuando el potencial electrostático es grande. Como físicamente carece de sentido que la energía libre de exceso se haga infinito, el parámetro ξ no podrá exceder el valor crítico, en consecuencia, los contraiones condensarán hasta que $\xi = \xi_{crit} = |z_1 z_2|^{-1}$. Los contraiones que no condensan están sometidos al potencial de Debye-Hückel correspondiente a un cilindro, pero con carga reducida a ξ_{crit} . El modelo cilíndrico a dilución infinita ($R \rightarrow \infty$) conduce rigurosamente a la hipótesis de condensación de contraiones. En la Fig. 8 se puede ver que cuando $(R/a) \rightarrow \infty$, β aumenta hasta que ξ es igual a uno (para contraiones y grupos ionogénicos monovalentes $\xi_{crit} = 1$), de allí en más, $\beta = 0$ y las ecuaciones del modelo de Katchalsky coinciden en estas condiciones con las leyes límites de Manning. Mac Gillivray¹⁹ ha confirmado teóricamente que la ecuación de Poisson-Boltzmann (7) para un cilindro conduce a dilución infinita a la imagen de condensación de contraiones y además, que Debye-Hückel con la simetría adecuada es aplicable a los iones no condensados.

Como en el caso de la asociación iónica de Bjerrum¹⁶, la asociación o condensación de contraiones no es de naturaleza química, sino que los contraiones siguen siendo muy móviles y delocalizados. La gran polarizabilidad anisotrópica de los polielectrolitos^{17, 18} sólo puede explicarse si la movilidad

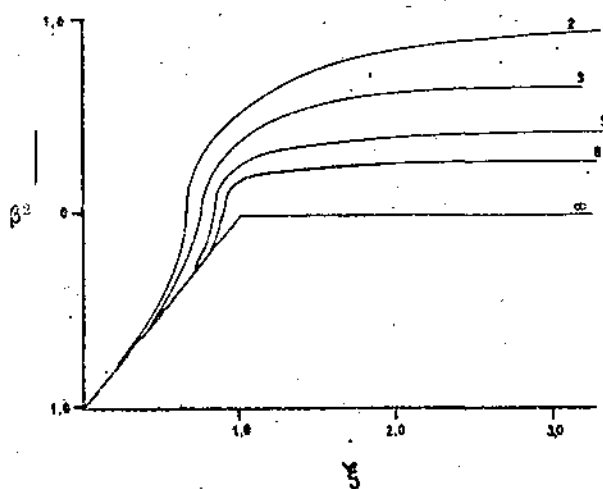


Fig. 8. — Dependencia de β (ec. 8) con el parámetro de carga ξ (ec. 5) para diferentes concentraciones de polielectrolito, dadas por R/a .

de los contraiones en la dirección del eje del cilindro tiene un valor normal.

Las propiedades límites son función de ξ y de $X = \frac{m_c}{m_a}$ es decir $G_c(\xi, X)$.

Cuando ξ excede el valor crítico $|z_i z_p|^{-1}$, se produce condensación de contraiones que mantienen $\xi = |z_i z_p|^{-1}$ y en consecuencia la concentración de contraiones efectiva es $\xi_{crit} m_c / \xi$, lo que significa que X pasa a ser $\xi_{crit} X / \xi$. Así entonces, para parámetros de carga en exceso del valor crítico, $G_c(\xi_{crit}, \frac{\xi_{crit} X}{\xi})$. En la Tabla 1 figuran las expresiones de las leyes límites para el caso $\xi < \xi_{crit}$ y para el caso $\xi \geq \xi_{crit}$.

En la Fig. 1, la curva de trazos A corresponde al valor predicho por Manning para $\frac{1}{2} \phi_p$ en ácido poliacrílico. En la Fig. 2, A es el valor de γ_{Ag^+} poliestirensulfonato de plata predicho por las leyes límites. En la Fig. 3, la línea de trazos fue también calculada por las ecuaciones de Manning, así como la curva llena de la Fig. 6. Se puede ver que en general las leyes límites dan una muy buena concordancia con la experiencia a pesar de la simplicidad del modelo. El peor de los casos ilustrados es γ_{Ag^+} , pero aquí, como ya dijimos, puede haber problemas en la medida e indefinición del coeficiente de actividad del ión plata. Manning²⁰ ha compilado un gran número de datos experimentales que muestran la utilidad de las leyes límites. Otros ejemplos que se pueden agregar aquí son: el coeficiente de actividad contraión N_u^+ en soluciones de la sal sódica del ácido desoxirribonucleico desnaturalizado tiene un valor de 0.58²¹, mientras que el predicho por las leyes límites resulta de 0.60 ($b = 6.8A$). De acuerdo con Manning, el coeficiente osmótico para una sal de contraión monovalente debe ser exactamente el doble que para una sal bivalente del mismo polielectrolito. Esto se relaciona bien con los datos obtenidos por Marinsky et al.²². Para sales del ácido poliestirensulfónico, que se dan a continuación:

$\frac{1}{2} \phi_p (H_3O^+)$	$\phi_p (M^{2+})$						
	Mg	Ca	Sr	Co	Ni	Zn	Cd
0.12	0.14	0.11	0.11	0.15	0.17	0.12	0.12

Finalmente, es conveniente seguir la deducción de la regla de aditividad (6) de acuerdo con el esquema de las leyes límites de Manning, porque así podrá aclararse el significado físico del modelo de condensación y la diferencia entre éste y la hipótesis primitiva de asociación iónica. Dado que para grupos ionogénicos y contraiones monovalentes $\xi_{crit} = 1$, el coeficiente osmótico de una solución de polielectrolito con $\xi \geq 1$ será

$$\phi (m_e + 2m_s) = \phi (1, X/\xi) (m_e/\xi + 2m_s) \quad (12)$$

y en base a las expresiones de la Tabla 1, tenemos:

$$\phi (1, X/\xi) = (1 - X/2 \xi) / (X/\xi + 2) \quad (13)$$

que puede reordenarse como

$$\phi = \frac{X/2\xi + 2}{X + 2} = \frac{m_e \phi_p + 2m_s}{m_e + 2m_s} \quad (14)$$

ecuación que está en perfecto acuerdo con la relación experimental (6). En la hipótesis de asociación se suponía que ϕ_p contraiones estaban libres y que se comportaban como ideales. De acuerdo con Manning, hay $1/\xi$ contraiones no condensados, pero están sometidos al potencial de Debye-Hückle correspondiente a un cilindro con parámetro de carga igual a ξ_{crit} .

La ecuación para la conductividad equivalente de las soluciones de polielectrolitos deducida por Manning²³ explica perfectamente la observación de Eisenberg que comentamos arriba, siempre que se acepte que λ_p , la conductividad equivalente del macroión, es independiente de la naturaleza del contraión. Este parece ser el caso para muchas soluciones. por ejemplo en ácido polimetacrílico²⁴ en el rango $0,3 < i < 0,8$, λ_p es prácticamente la misma para la sal sódica y la potásica. Del tratamiento de Manning²³ se obtiene que

$$\lambda_{MP} - \lambda_{NP} = f(\lambda_M^0 - \lambda_N^0), \quad (15)$$

donde $f = D_c / D_c^0$ (M y N representan dos contraiones diferentes).

VISIÓN MICROSCÓPICA DE LAS SOLUCIONES DE POLIELECTROLITOS

Desde el clásico trabajo de Oth y Doty²⁵, que estudiaron la dispersión luminosa de soluciones de ácido polimetacrílico, se sabe que el radio de giro de un polielectrolito débil aumenta al aumentar su grado de ionización. La explicación de este fenómeno reside en la mayor repulsión electrostática entre los grupos ionogénicos de la cadena al aumentar la densidad de carga, lo que provoca un estiramiento del macroión.

Por otra parte se sabe que la viscosidad reducida de una solución de polielectrolitos disminuye con la concentración del polielectrolito⁷. Esto se atribuye a un mayor acercamiento de los contraiones a la cadena cuando

aumenta m_e ; este acercamiento provoca un apantallamiento más eficaz de las cargas sobre la cadena, reduciendo la repulsión entre grupos cargados vecinos. En consecuencia, la distancia media extremo-extremo se reducirá, provocando una disminución de la viscosidad reducida de la solución. El efecto sobre la viscosidad reducida es aún mayor cuando se agrega alguna sal a la solución de polielectrolito²⁶.

Estas observaciones implican que al aumentar m_e , la distancia promedio entre grupos adyacentes será menor que esa misma distancia medida sobre la cadena macromolecular (ver figura 9). Este hecho hace que a veces la dimensión b se considere un parámetro ajustable^{11,14}, cuyo valor se encuentra entre $1/2$ y $2/3$ del valor estructural (el factor real dependerá de la flexibilidad de la cadena). Manning⁷ por otra parte supone que b es siempre la distancia estructural entre grupos vecinos, es decir, la distancia media sobre la cadena. La justificación que da Manning para esta afirmación es que los contraiones, dado que están muy próximos a la cadena, sólo son afectados por un segmento reducido de la misma, el que visto desde el contraión parece un trozo de un cilindro rígido de largo infinito (ver Fig. 9).

Mucho se ha discutido sobre la naturaleza de la interacción entre poliones y contraiones en solución. La absorción de ultrasonido de las soluciones de polielectrolitos indica que la velocidad de asociación y la de disociación son muy rápidas, como es el caso en los electrolitos²⁷. En soluciones de policarboxilatos²⁸ los contraiones Na^+ , H_3O^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} no se asocian en forma fija con los grupos $-\text{COO}-$ del macroión, sino que las velocidades de disociación y asociación están en la zona de los microsegundos. Lo mismo ocurre para esos procesos en las soluciones de polietilénimina²⁹ y poliestirensulfonatos³⁰.

Medidas de resonancia magnética nuclear muestran que el H_3O^+ en soluciones de ácido poliestirensulfónico tiene un corrimiento químico que concuerda con el de un ácido monomérico fuerte³¹. En resinas de intercambio, que como se verá más abajo, pueden considerarse soluciones concentradas de poliones, los números de hidratación de los contraiones determinados por resonancia magnética nuclear³² son iguales a los observados para esos mismos iones en soluciones de electrolitos de igual concentración.

Estas técnicas muestran, sin embargo, ciertas diferencias entre el comportamiento de iones en soluciones de polielectrolitos y el de los mismos iones en soluciones de electrolitos. La absorción de ultrasonido en ambos tipos de soluciones muestra que en las soluciones que contienen macroiones,

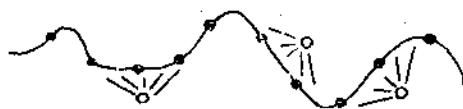


Fig. 9. — Representación esquemática de una cadena de polielectrolito y sus contraiones.
●: grupos ionogénicos; ○: contraiones.

los contraiones pueden encontrarse en entornos microscópicamente distintos, esto tiene como efecto el que se observe una distribución continua de tiempos de relajación y no un único tiempo de relajación, lo que correspondería a procesos discretos de interacción.

La relajación observada por absorción de ultrasonido en soluciones de polielectrolitos será distinta según el microentorno en que se encuentre el contraión, por lo tanto habrá una distribución de tiempos de relajación, que refleja la complejidad característica de esas soluciones, donde el macroión puede presentar muy distintas configuraciones.

En resumen, los contraiones presentan diferencias en la interacción dinámica con los poliones, en comparación a la observada con los análogos monoméricos³³. También las medidas de ultrasonido muestran que es necesario alcanzar un grado de polimerización mínimo (entre 10 y 20) para que se observe el efecto de polielectrolito^{29,34,35}; después de pasado este umbral de peso molecular, las propiedades que involucran a los iones móviles en la solución se hacen independientes del peso molecular.

En base a lo visto se puede afirmar que el modelo de Manning⁵ es adecuado cuando las propiedades observadas dependen de la distribución promedio de contraiones en la solución, como es el caso de las propiedades termodinámicas y de transporte que se han analizado en este trabajo. Sin embargo, este modelo falla³⁶ cuando las propiedades observadas dependen en detalle de la distribución de contraiones en la vecindad de las cadenas poliméricas.

APLICACIONES

Los polielectrolitos se utilizan en una muy variada gama de procesos, algunos de los cuales fueron mencionados en la INTRODUCCION. En muchos casos, la acción del macroión se debe al efecto de polielectrolito. En esta sección comentaremos algunas de las aplicaciones más interesantes.

a) *Cinética de reacciones iónicas*: Una inmediata consecuencia del efecto de polielectrolito será la inhomogeneidad que generan los macroiones en la distribución de iones móviles en la solución. Cuando una reacción química se produce entre especies iónicas, su constante de velocidad será muy afectada por la presencia de macroiones. Si los reactivos tienen carga de igual signo, pero opuesta a la del polión, se concentrarán en las cercanías de la cadena y esto conducirá a una mayor frecuencia de colisión y, en consecuencia, a una aceleración de la reacción. Este efecto ha sido observado en una serie de reacciones, en particular, la saponificación del ácido acetilsalicílico³⁶ con iones OH^- se acelera unas 13 veces en presencia de cloruro de polivinilbenciltrimetilamonio.

Si las cargas de los sustratos son opuestas entre sí, el macroión concentra-

rá en su vecindad al ión reactivo de carga opuesta y repelerá al otro. Por lo tanto se observará una inhibición de la reacción porque la frecuencia de choque de los reactivos será menor. La conversión de cianato de amonio en urea³⁷ se hace unas 19 veces más lenta en soluciones de poliacrilato de sodio que en agua pura. Estas dos situaciones descritas son esencialmente de naturaleza electrostática. Pero además, el efecto de polielectrolito, reviste gran interés porque la concentración de los iones reactivos cerca de la cadena por efecto electrostático puede combinarse con otros efectos más específicos, en particular, la presencia de grupos reactivos en las cadenas puede causar grandes variaciones de la velocidad de reacción por la presencia de polielectrolitos^{34, 36, 38, 39}. En general se observa que al reducir la magnitud del efecto de polielectrolito por agregado de sal, la alteración de la velocidad de reacción también se reduce^{34, 36, 38, 39}, indicando que aún los efectos específicos necesitan una interacción electrostática entre reactivos iónicos y macroión para manifestarse. Esto se considera de relevancia en algunos aspectos de la catálisis enzimática.

b) *Floculación de coloides hidrófobos*: Una aplicación muy-interesante de los polielectrolitos es su uso en la clarificación y tratamiento de aguas^{40, 41}. El mecanismo de acción de los polielectrolitos no está totalmente claro, pero se piensa que tanto la carga de éstos como su estructura macromolecular son responsables de los efectos observados.

Las partículas coloidales suspendidas en el agua están cargadas y al adsorberse sobre ellas fuertemente los poliones, pueden producirse dos efectos: (i) neutralización de carga que facilita la agregación de partículas por choques; (ii) que cadenas de polímero formen puentes entre las partículas coloidales. Ambos efectos actuarán y el resultado no es sólo la mayor efectividad del coagulante en clarificar el agua tratada, sino también la mayor velocidad de sedimentación, mayor rapidez de filtrado, mayor duración de los filtros utilizados, etc.^{41, 42}. Un exceso de polielectrolito lleva a estabilizar a la suspensión coloidal.

c) *Cristalización de sales*: La velocidad de cristalización de una sal poco soluble varía notablemente por la presencia de polielectrolitos en la solución saturada. El mecanismo de acción del polielectrolito no está claro aún⁴³, pero se supone que por razones electrostáticas los poliones se adsorben en los núcleos de cristalización, reduciendo marcadamente su crecimiento. La aplicación más común de este efecto es la prevención de formación de incrustaciones² en las calderas de agua.

d) *Resinas de intercambio y membranas con cargas fijas*: Es evidente que las resinas de intercambio o cualquier estructura tridimensional con grupos ionogénicos podrá ser estudiada como si fuera una solución de polielectrolito de concentración elevada. Evidencias que esto es cierto surgen de la comparación de coeficientes osmóticos y coeficientes de actividad de contraiones

en resinas y en soluciones de polielectrolitos lineales, químicamente análogos^{41,45}. Por otra parte, la regla de aditividad es muy importante en estos casos para predecir las propiedades termodinámicas de los iones en la resina⁴⁴, puesto que siempre habrá sal agregada. Recientemente Pikal y Boyd⁴⁶ demostraron que los coeficientes de autodifusión de Na^+ en resinas poliestirensulfónicas coinciden con los de soluciones del poliestirensulfonato de sodio lineal de igual concentración.

Conviene destacar que los polielectrolitos son mejores que los monómeros análogos de la resina como compuestos modelo porque, como ya se dijo, el efecto de polielectrolito no corresponde de ninguna manera al comportamiento de soluciones concentradas de electrolitos. También es interesante observar que la relación entre coeficiente de autodifusión y coeficiente de actividad de los iones, que ha sido deducida para el modelo de planos uniformemente cargados¹³ y posteriormente con las leyes límites⁷, permite esperar que tanto la cinética como la termodinámica de intercambio puedan predecirse teóricamente en base al efecto de polielectrolito.

CONCLUSIONES

Se ha observado que las propiedades de equilibrio y de transporte de soluciones de polielectrolitos son marcadamente distintas que las de soluciones de electrolitos de igual concentración. Estos hechos experimentales pueden ser interpretados con modelos basados en la existencia de un elevado potencial electrostático en las cercanías de las cadenas poliméricas. Esto produce una fuerte interacción entre poliones y iones móviles, lo que conduce al concepto de condensación de contraiones y en general al denominado *efecto de polielectrolito*.

Este efecto permite visualizar la aplicación de los polielectrolitos a distintos campos (cinética de reacciones iónicas, resinas de intercambio iónico, floculación de coloides, cristalización, biopolímeros, etc.).

Las muchas posibilidades de modificaciones en la estructura de los polielectrolitos —distintos grupos ionogénicos, modificación del esqueleto polimérico, inclusión de grupos con interacción específica— ofrecen un interesante y amplio campo a la investigación.

Agradecimientos: Agradecemos la ayuda financiera brindada por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. La primera parte de este trabajo fue realizada en la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad de Buenos Aires.

BIBLIOGRAFIA

- 1 H. Morawetz y C. Goddimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 7532 (1970).
- 2 D. R. Sexsmith y E. Q. Petrey, *Desalination*, **13**, 87 (1973).
- 3 W. Kern, *Z. physik. Chem.*, **A 181**, 249 (1938) y **A 184**, 197 (1939).
- 4 R. M. Fuoss, S. Lifson y A. Katchalsky, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **37**, 579 (1951).

- 5 G. S. Manning, *J. Chem. Phys.*, 51, 924, 934 (1969).
- 6 I. Kagawa y K. Katsuura, *J. Polymer Sci.*, 9, 405 (1952).
- 7 R. Fernández-Prini y A. E. Lagos, *J. Polymer Sci.*, 2A, 2917 (1964).
- 8 H. Eisenberg, *J. Polymer Sci.*, 30, 47 (1958).
- 9 Z. Alexandrowicz, O. Kedem y A. Katchalsky, en "Chemical Physics of Ionic Processes", Editores B. E. Conway y R. G. Barradas (1966).
- 10 a) A. L. Loeb, J. Th. G. Overbeek y P. H. Wiersema, "The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloid Particle", M.I.T. Press, Cambridge, Mass., 1961.
b) S. L. Brenner y R. E. Roberts, *J. Phys. Chem.*, 77, 2367 (1973).
- 11 A. Katchalsky, *Pure and Appl. Chem.*, 26, 327 (1971).
- 12 J. Clifford y B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 216 (1964).
- 13 F. Fernández-Prini, S. Liberman, E. Baumgartner y A. E. Lagos, *J. Phys. Chem.*, 73, 1420 (1969).
- 14 P. Chu y J. A. Marinsky, *J. Phys. Chem.*, 71, 4352 (1967).
- 15 G. S. Manning y B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, 43, 4250 (1965);
G. S. Manning, *J. Chem. Phys.*, 43, 4260 (1965).
- 16 R. Fernández-Prini, en "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", Editores A. K Covington y T. Dickinson, Plenum Press, 1973.
- 17 S. B. Sachs, A. Raziell, H. Eisenberg y A. Katchalsky, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 77 (1969).
- 18 C. Schwartz, *Adv. Mol. Relaxation Processes*, 3, 281 (1972).
- 19 A. D. MacGillivray, *J. Chem. Phys.*, 56, 80, 83 (1972).
- 20 G. S. Manning, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 23, 117 (1972);
G. S. Manning, en "Polyelectrolytes", Editor E. Sélégny D. Reidel Publ. Co., Holanda (1974).
- 21 T. Okubo y N. Ise, *Macromolecules*, 2, 407 (1969).
- 22 M. Reddy, J. A. Marinsky y A. Sarkar, *J. Phys. Chem.*, 74, 3391 (1970).
- 23 G. S. Manning, *Biopolymers*, 8, 1543 (1970).
- 24 N. Shavit, *Israel J. Chem.*, 11, 235 (1973).
- 25 A. Oth y P. Doty, *J. Phys. Chem.*, 56, 43 (1952).
- 26 C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley & Sons, N. York, 1961.
- 27 M. Eigen, *Disc. Faraday Soc.*, 24, 25 (1957).
- 28 R. Fernández-Prini, E. Baumgartner y G. Atkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 6436 (1971).
- 29 E. Baumgartner, M. Emara y G. Atkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 5881 (1973).
- 30 E. Baumgartner y G. Atkinson. Resultados no publicados aún.
- 31 I. Kotin y M. Nagasawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1026 (1961).
- 32 T. E. Gough, H. D. Sharma y N. Subramanian, *Canad. J. Chem.*, 48, 917 (1970).
- 33 G. Atkinson, M. Emara y R. Fernández-Prini, *J. Phys. Chem.*, 78, 1913 (1974);
M. Emara, G. Atkinson y E. Baumgartner, *J. Phys. Chem.*, 76, 334 (1972).
- 34 R. Fernández-Prini y D. Turyn, *J. Chem. Soc. Faraday I*, 69, 1326 (1973).
- 35 S. Lapanje, J. Haelbig, H. T. Davis y S. A. Rice, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1590 (1961).
- 36 R. Fernández-Prini y E. Baumgartner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 4489 (1974).

- 37 T. Okubo y N. Ise, *Proc. Roy. Soc.*, A 327, 413 (1972).
38 H. Morawetz, *Acc. Chem. Res.*, 3, 354 (1970).
39 N. Ise, *Adv. Polymer Chem.*, 7, 536 (1970).
40 J. A. Beardsley, *J. Amer. Water Works Assoc.*, 65, 85 (1973).
41 A. Teot, *Ann. New York Acad. Sci.*, 155, 593 (1969).
42 V. K. LaMer, *Disc. Faraday Soc.*, 42, 248 (1966).
43 F. V. Williams y R. A. Ruchrweim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 4898 (1957).
44 J. A. Marinsky, *J. Phys. Chem.*, 71, 4349 (1967);
J. A. Marinsky, M. M. Reddy y S. Amdur, *J. Phys. Chem.*, 77, 2118 (1973).
45 T. Ueda y Y. Kobatake, *J. Phys. Chem.*, 77, 2995 (1973).
46 M. J. Pikal y C. E. Boyd, *J. Phys. Chem.*, 77, 2918 (1973).

Recibido: Diciembre 1974